

NOTICES

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.***** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The paint resin constituent which comes to contain the saturation aliphatic series polyester polyol, (C) amino resin, and (D) block isocyanate of the polymer obtained by carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer mixture which has a partial saturation double bond containing the polymerization nature monomer and carboxyl group which have hydroxyl and a partial saturation double bond, and the polymerization nature monomer which has a partial saturation double bond, and the shape of a straight chain which have hydroxyl at the (B) end.

[Claim 2] (B) The paint resin constituent according to claim 1 which is that to which the straight chain-like saturation aliphatic series polyester polyol which has hydroxyl has alicycle structure at the end of a component, and does not include branching structure and ring structure in it.

[Claim 3] (A) The paint resin constituent according to claim 1 or 2 whose hydroxyl ** 40-200, and the acid number is the resin mixture 4,000-100,000, and whose glass transition temperature 3-40, and weight average molecular weight are -20-60 degrees C for the resin mixture which consists of a component and a (B) component.

[Claim 4] (A) The paint resin constituent according to claim 1, 2, or 3 whose mixing ratios of a component and the (B) component are 95 / 5 - 80/20 in weight ratio (A)/(B).

[Claim 5] (C) The paint resin constituent according to claim 1, 2, 3, or 4 which contains 5 - 30 % of the weight, and the (D) component for a component five to 30% of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a paint resin constituent. This invention relates to the suitable paint resin constituent for the coating for clear coats for fabricating the paint film which was finished especially in the automobile etc. and was excellent in engine performance, such as an appearance, acid resistance, abrasion-proof nature, resistance to contamination, and weatherability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the damage by acid rain, like air pollution progresses and a forest withers in recent years serves as a serious social problem, there is a problem that a paint film is etched by acid rain or silverfish, discoloration, etc. occur also in the paint film currently painted in the automobile etc. Moreover, by friction with the collision with the sand under transit, dust, etc., a washing brush, etc., an abrasion tends to be attached, the paint film currently painted in the automobile etc. has become one of the causes of an appearance fall, and the demand of improvement in the abrasion-proof nature of a paint film is very strong.

[0003] Some approaches are proposed in order to improve the trouble of such a problem (for example, refer to JP,62-32155,A, JP,2-242867,A, JP,3-172368,A, and JP,7-207223,A). However, with these techniques, although some amelioration is found by acid resistance and abrasion-proof nature, since the work is not carried out to the frame of the vinyl system copolymer used for a paint resin constituent at all, it is finished, and there is a trouble that an appearance and resistance to contamination are inadequate.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the paint resin constituent which can form the paint film which canceled the aforementioned trouble, and was excellent in acid resistance and abrasion-proof nature, and was excellent in a result appearance, resistance to contamination, and weatherability.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention offers the paint-resin constituent which comes to contain the saturation aliphatic series polyester polyol, (C) amino resin, and (D) block isocyanate of the polymer obtained by carrying out the polymerization of the polymerization nature monomer mixture which has a partial saturation double bond containing the polymerization nature monomer and carboxyl group which have (A) hydroxyl and a partial saturation double bond, and the polymerization nature monomer which has a partial saturation double bond, and the shape of a straight chain which have hydroxyl at the (B) end.

[0006]

[Embodiment of the Invention] As the hydroxyl used for the (A) component in this invention, and a polymerization nature monomer which has a partial saturation double bond, acrylic-acid hydroxyalkyl, methacrylic-acid hydroxyalkyl, those lactone denaturation objects, etc. are mentioned, for example. As acrylic-acid hydroxyalkyl, the carbon number of an alkyl group is mentioned for the acrylic-acid 2-hydroxyethyl of 1-6, 2-hydroxypropyl acrylate, etc., for example. As methacrylic-acid hydroxyalkyl, the carbon number of an alkyl group is mentioned for the metallyl acid 2-hydroxyethyl of 1-6, 2-hydroxypropyl methacrylate, etc., for example. Moreover, as an example of the lactone denaturation object of said acrylic-acid hydroxyalkyl and methacrylic-acid hydroxyalkyl, lactone denaturation acrylic-acid 2-hydroxyethyl, lactone denaturation methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, etc. are mentioned. In such hydroxyls and the polymerization nature monomer which has a partial saturation double bond, a weatherproof point to methacrylic-acid 2-hydroxyethyl is desirable. Said component is independent, or it is used, combining it two or more kinds. As for the blending ratio of coal in hydroxyl and polymerization nature monomer mixture including the partial saturation double bond of the polymerization nature monomer which has a partial saturation double bond, it is desirable that it is 1 - 45 % of the weight.

[0007] As the carboxyl group used for the (A) component in this invention, and a polymerization nature monomer

which has a partial saturation double bond, an acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, etc. are mentioned, for example. The carboxyl group may exist as an acid-anhydride radical, for example, its maleic anhydride etc. is usable. Said component is independent, or it is used, combining it two or more kinds. As for the blending ratio of coal in polymerization nature monomer mixture including the partial saturation double bond of the polymerization nature monomer which has a carboxyl group and a partial saturation double bond, it is desirable that it is 0.5 - 5 % of the weight.

[0008] (A) The polymerization nature monomer compound which has the partial saturation double bond of a component can be made to contain the polymerization nature monomer and carboxyl group which have the hydroxyl and the partial saturation double bond as an indispensable component, and the polymerization nature monomer which has partial saturation double bonds other than these other than the polymerization nature monomer which has a partial saturation double bond. As a polymerization nature monomer which has partial saturation double bonds other than the polymerization nature monomer and carboxyl group which have hydroxyl and a partial saturation double bond, and the polymerization nature monomer which has a partial saturation double bond For example, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, Isobutyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid tricyclo DESHIRU the carbon number of alkyl groups, such as acrylic-acid lauryl, — acrylic-acid alkyl ester [of 1-20]; — the carbon number of cycloalkyl radicals, such as acrylic-acid cyclohexyl, — acrylic-acid cycloalkyl ester [of 3-20]; — The carbon number of tricyclo alkyl groups, such as acrylic-acid tricyclo DESHIROKISHI ethyl and acrylic-acid tricyclo DESHIROKISHI propyl, the acrylic-acid tricyclo alkyl ester; methyl methacrylate of 5-20, Ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid isobutyl, T-butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic-acid tricyclo DESHIRU the carbon number of alkyl groups, such as methacrylic-acid lauryl, — alkyl methacrylate ester [of 1-20]; — the carbon number of cycloalkyl radicals, such as cyclohexyl methacrylate, — methacrylic-acid cycloalkyl ester [of 3-20]; — The carbon number of tricyclo alkyl groups, such as methacrylic-acid tricyclo DESHIROKISHI ethyl and methacrylic-acid tricyclo DESHIROKISHI propyl, the methacrylic-acid tricyclo alkyl ester; acrylic-acid aminomethyl of 5-20, The carbon number of alkyl groups, such as acrylic-acid N-methylamino methyl, amino acid N, and N-dimethylaminoethyl, the acrylic-acid amino alkyl ester; methacrylic-acid aminomethyl of 1-20, The carbon number of alkyl groups, such as methacrylic-acid N-methylamino methyl, methacrylic-acid N, and N-dimethylaminoethyl, the methacrylic-acid amino alkyl ester; styrene of 1-20, Styrene monomers, such as vinyltoluene, alpha methyl styrene, and t-butyl styrene; A vinyl chloride, A vinylidene chloride, vinyl acetate, isopropenyl acetate, methacrylic-acid GURISHISHIJIRU, Vinyl derivatives, such as metaglycidyl acrylate, methacrylamide, and acrylamide; the dialkyl ester of partial saturation dibasic acids, such as maleic-acid dimethyl ester, maleic-acid diethyl ester, dimethyl-phthalate ester, and phthalic-acid diethyl ester, etc. is mentioned.

[0009] In said polymerization nature monomer, it is desirable to use at least one or more sorts of polymerization nature monomers chosen from acrylic-acid alkyl ester, acrylic-acid cycloalkyl ester, acrylic-acid tricyclo alkyl ester, alkyl methacrylate ester, methacrylic-acid cycloalkyl ester, and methacrylic-acid tricyclo alkyl ester from the point of excelling in paint film properties, such as a result appearance of a paint film and weatherability.

[0010] As for the amount of these polymerization nature monomers used, it is desirable to consider as 50 - 95 % of the weight among a polymerization nature monomer compound including a partial saturation double bond.

[0011] (B) As straight chain-like saturation aliphatic series polyester polyol which has hydroxyl, the polyester polyol which can obtain aliphatic series or an alicyclic polybasic acid component from the condensation reaction of aliphatic series or an alicyclic polyhydric-alcohol component is mentioned to the end of a component, for example. As said polybasic acid component, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, dodecane diacid, hexahydrophthalic acid, hexahydro isophthalic acid, a hexahydro terephthalic acid, methyl hexahydrophthalic acid, those anhydrides, etc. are mentioned, for example. Moreover, as said polyhydric-alcohol component, ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, cyclohexane dimethanol, etc. are mentioned, for example.

[0012] The blending ratio of coal of both at the time of carrying out the condensation reaction of aliphatic series, an alicyclic polybasic acid component and aliphatic series, or the alicyclic polyhydric-alcohol component is not restricted as long as the polyester polyol obtained has hydroxyl at the end.

[0013] In the polyester polyol which has hydroxyl at the aforementioned end, the aliphatic series polyester polyol which includes alicyclic structure from the point of excelling in the acid resistance of the paint film obtained, abrasion-proof nature, and resistance to contamination is desirable, and what does not have branching structure and ring structure is still more desirable.

[0014] Moreover, it is desirable that the polyester polyol which has hydroxyl at the end sets number average molecular weight to 100-500 from the point that the paint resin constituent obtained gives a good paint film property, being referred to as 150-400 is more desirable, and being referred to as 150-350 is still more desirable.

[0015] (C) The compound which is made to carry out addition condensation of the aldehyde to the amino compound, and is obtained as amino resin of a component, for example, the etherification amino resin which these compounds and lower alcohol are made to react and is obtained are mentioned. As an amino compound, benzoguanamine, a urea, a melamine, etc. are mentioned, for example. As an aldehyde, formaldehyde, an acetaldehyde, etc. are mentioned, for example. As lower alcohol, a methanol, a butanol, isobutanol, etc. are mentioned, for example.

[0016] As an example of amino resin, melamine resin, n-butyl ether-ized melamine resin, isobutyl etherification melamine resin, methyl ether-ized melamine resin, etc. are mentioned, for example. In said amino resin, it is desirable to use n-butyl ether-ized melamine resin or isobutyl etherification melamine resin from the point of hardenability and abrasion-proof nature. said amino resin is independent — or two or more sorts are used, combining.

[0017] (D) As block isocyanate of a component, the addition reaction product of the poly isocyanate compound and an isocyanate block agent is used. As this poly isocyanate compound, the poly isocyanate compounds, such as tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, phenylene diisocyanate, naphthylene diisocyanate, a bis (isocyanate methyl) cyclohexane, tetramethylene di-isocyanate, hexamethylene di-isocyanate, methylene di-isocyanate, trimethyl hexamethylene di-isocyanate, and isophorone diisocyanate, and these adduct objects, a view let object, and an isocyanurate object are mentioned, for example. As an isocyanate block agent, for example A.phenol, cresol, Phenol system block agents, such as a xylenol, chlorophenol, and ethylphenol, Lactam system block agents, such as epsilon caprolactam, delta-PARERO lactam, gamma-butyrolactam, and beta-PUROPIO lactam, Activity methylene system block agents, such as an ethyl acetoacetate and an acetylacetone, A methanol, ethanol, propanol, a butanol, amyl alcohol, Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Ethylene glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, Propylene glycol monomethyl ether, benzyl ether, glycolic-acid methyl, Alcoholic system block agents, such as glycolic-acid butyl, diacetone alcohol, methyl lactate, and ethyl lactate, Formaldehyde KISHIMU, the aceto aldoxime, acetoxime, methylethyl ketoxime, Oxime system block agents, such as diacetylmonoxime and a cyclohexane oxime, Butyl mercaptan, a hexyl mercaptan, t-butyl mercaptan, Mercaptan system block agents, such as a thiophenol, a methylthio phenol, and an ethyl thiophenol, Imide system block agents, such as acid-amide system block agents, such as acetic amide and a benzamide, succinimid, and maleic-acid imide, Imine system block agents, such as imidazole system block agents, such as amine system block agents, such as a xylidine, an aniline, a butylamine, and dibutyl amine, an imidazole, and 2-ethyl imidazole, methyleneimine, and propyleneimine, etc. are mentioned. Said block isocyanate is used combining independent or two kinds or more.

[0018] As for hydroxyl ** of the resin mixture which consists of a (A) component and a (B) component, in the paint resin constituent of this invention, it is desirable that it is 40-200. Reactivity falls [hydroxyl] less than by 40, the point constructing a bridge decreases, and there is an inclination for the water resisting property of the paint film which will be obtained if there is an inclination which becomes inadequate [the abrasion-proof of the paint film obtained, solvent resistance and weatherability] and 200 is exceeded to fall. Moreover, as for the acid number of the resin mixture which consists of a (A) component and a (B) component, it is desirable that it is 3-40. When the acid number falls less than by three, there is an inclination to become easy for the solvent resistance of the paint film obtained and a degree of hardness to fall and reactivity exceeds 40, the dissociation rate of the block agent of the (D) component falls, and there is an inclination which becomes inadequate [the acid resistance of the paint film obtained and abrasion-proof nature].

[0019] (A) the weight average molecular weight of the resin mixture which consists of a component and a (B) component — 4,000-100,000 — a certain thing is desirable. Since the amount of organic solvents required for dilution of the coating which will be obtained if there is an inclination for weight average molecular weight to become insufficient [less than 4,000 / the endurance of the paint film obtained] and 100,000 is exceeded increases, the solid of a coating becomes low and there is an inclination for the result appearance of the paint film obtained to be inferior. Here, weight average molecular weight is a standard polystyrene reduced property by the gel-permeation-chromatography method.

[0020] (A) As for the glass transition temperature of the resin mixture which consists of a component and a (B) component, it is desirable that it is -20-60 degrees C. There is an inclination the paint film which will be obtained if there is an inclination for glass transition temperature to become insufficient [less than -20 degrees C / the degree of hardness of the paint film obtained] and it exceeds 60 degrees C becomes hard, and becomes inadequate [abrasion-proof nature], and a crack becomes easy to generate.

[0021] (A) As for the mixing ratio of a component and the (B) component, it is desirable to be blended so that it may be set to (A)/(B) = 95 / 5 - 80/20 by the weight ratio. It is in the inclination for hardening of the paint film which will be obtained if the (B) component exceeds 20 % of the weight by this weight ratio to fall, and the (B) component is in the inclination for acid resistance, resistance to contamination, abrasion-proof nature, and a

result appearance to fall, at less than 5 % of the weight. Since it is excellent in the balance of a paint film property that it is (A)/(B) = 93 / 7 - 85/15 in a weight ratio, this weight ratio has it. [more desirable]

[0022] (C) As for the loadings of a component, it is desirable that it is 5 - 30 % of the weight to the total amount of (A), (B), (C), and the (D) component. (C) The loadings of a point [reacting] of a component decrease at less than 5 % of the weight, and when there is an inclination which becomes inadequate [the solvent resistance of the paint film obtained] and the (C) component exceeds 30 % of the weight, there is an inclination for the acid resistance of the paint film obtained to fall. Since it is excellent in the balance of a paint film property that it is 10 - 25 % of the weight, these loadings have it. [more desirable]

[0023] (D) As for the loadings of a component, it is desirable that it is 5 - 30 % of the weight to the total amount of (A), (B), (C), and the (D) component. (D) There is an inclination for a reacting point to decrease at less than 5 % of the weight, to become easy to yellow the paint film which will be obtained if there is an inclination which becomes inadequate [the acid resistance of the paint film obtained, abrasion-proof nature, and solvent resistance] and the (D) component exceeds 30 % of the weight, for the loadings of a component to be finished, and for an appearance to fall. Since it is excellent in the balance of a paint film property that it is 10 - 25 % of the weight, these loadings have it. [more desirable]

[0024] In this invention, as the approach of carrying out the polymerization of said polymerization nature monomer mixture, the usual radical polymerization approach can be used and especially the approach is not restricted.

[0025] In said radical polymerization approach, an aromatic solvent, ketones, an ester solvent, a chlorine-based solvent, etc. can be used as an organic solvent, for example. As an aromatic solvent, as ketones, toluene, a xylene, etc. are mentioned, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, etc. are mentioned, ethyl acetate, butyl acetate, isobutyl acetate, etc. are mentioned, and a carbon tetrachloride etc. is mentioned as a chlorine-based solvent as an ester solvent, for example.

[0026] Moreover, in said radical polymerization method, organic peroxide, an azobis system compound, etc. can be used as a polymerization initiator, for example. As organic peroxide, benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, dibutyl peroxide, etc. are mentioned, and 2,2'-azobis isobutyronitrile, azobisvaleronitrile, etc. are mentioned as an azobis system compound, for example.

[0027] On the occasion of a polymerization, after considering as mixture beforehand, you may add to the system of reaction, you may add to the system of reaction independently, and said each polymerization nature monomer may divide this mixture, and may add it to the system of reaction.

[0028] The paint resin constituent of this invention can blend the - (D) component (aforementioned [A]) by the above blending ratio of coal, and can manufacture it by mixing with a conventional method using the mixed means of the usual coating. Moreover, polymers, such as an acrylic polymer, a polyester system polymer, an urethane system polymer, a nonaqueous distributed acrylic polymer, and a cross-linked-polymer particle, an inorganic pigment, an organic pigment, a cellulose, etc. may be contained if needed in the range which does not spoil the purpose of this invention in addition to the indispensable component of aforementioned (A) - (D). As an inorganic pigment, a titanium white, carbon black, etc. are mentioned, as an organic pigment, phthalocyanine pigment, azo pigment, etc. are mentioned and cellulose butyrate acetate, a nitrocellulose, etc. are mentioned as a cellulose, for example. As an approach of making these inorganic pigments, an organic pigment, a cellulose, etc. containing, the usual pigment-content powder approach can be used, for example.

[0029] Moreover, the resin constituent of this invention may contain each additive, for example, an aluminum paste, a plasticizer, a dispersant, a pigment sedimentation inhibitor, a painted-surface regulator, a rheology control agent, an ultraviolet ray absorbent, UV stabilizer, the antioxidant, the curing catalyst, etc. if needed.

[0030] The paint resin constituent of this invention can be diluted with an organic solvent. As this organic solvent, solvents for coatings of common use, such as an aromatic solvent, an ester solvent, ketones, and an alcohols solvent, are mentioned, and the ***** constraint which is the solvents which can dissolve the paint resin constituent of this invention and can be distributed is not received.

[0031] Paint can be presented with the paint resin constituent of this invention according to the usual method of application. On the occasion of paint, it can paint using an air-spray-painting machine, an airless spray coater, an electrostatic-coating machine, a roll coater coater, immersion, a brush, etc., for example.

[0032] Although it can also paint directly as it is on front faces, such as a surface metal base by plastics base materials, such as polyurethane, polypropylene, and a polycarbonate, iron, steel, aluminum, zinc and the alloy of this, phosphoric-acid iron processing, phosphoric-acid zinc processing, chromate treatment, etc., the paint resin constituent of this invention may be painted after performing an under coat.

[0033] Stoving of the paint resin constituent of this invention may be carried out for 10 - 100 minutes at 80-180 degrees C after applying to a base material. The drying time can be shortened by heating. Stoving conditions are suitably chosen in consideration of the deformation temperature of a base material etc.

[0034]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to this. In addition, in the following publications, the section and % show weight section and weight %, respectively.

[0035] The xylene was taught so that the sum total might become the 250 weight sections in the 4 opening flask equipped with one to example of manufacture 12 condensator, a thermometer, a dropping funnel, nitrogen gas entrainment tubing, and an agitator, and it heated at 130 degrees C. Then, the mixture which dissolved in homogeneity the polymerization nature monomer mixture 500 section and the 2,2'-azobis isobutyronitrile 10 weight section which consist of a component shown in Table 1 was prepared, and it was dropped in 3 hours, keeping it warm at this temperature, and was kept warm at this temperature after that for 1 hour. Furthermore, the mixture which dissolved the 2,2'-azobis isobutyronitrile 0.5 weight section in homogeneity was dissolved in the xylene 25 weight section, and it applied to said 4 opening flask for 30 minutes, was dropped at it, keeping it warm at this temperature, and was kept warm at this temperature after that for 2 hours. And said 4 opening flask was left and it cooled to the room temperature, the xylene was added so that the heating residue of a reactant might become 60% of the weight, and resin constituent (R-1) - (R-12) was obtained.

[0036] examples 1-9 and the examples 1-3 of a comparison — other components were blended using resin constituent (R-1) - (R-12) obtained in said examples 1-12 of manufacture by the blending ratio of coal shown in Table 3 and Table 4, the conventional method was followed, each component was mixed and distributed, and the clear coating was obtained. By thinner (solution mixed by the weight ratio of a xylene / Solvesso 100=30/70) Dilute so that it may become 16 - 20 seconds / 20 degrees C by Ford cup **4, and it considers as a clear coating. After carrying out spray painting of the metallic base coating to 0.8mm steel plate in thickness which performed phosphoric-acid zinc chemical conversion so that the thickness of a dry paint film may become with 15-20 micrometers, Spray painting was carried out, respectively so that the thickness of a dry paint film might be set to 30-35 micrometers by the wet-on sentiment in the clear coating of examples 1-9 and the examples 1-3 of a comparison, subsequently, printing desiccation was carried out after setting on two kinds of heating conditions for 120 degree-Cx 30 minutes and, and 140 degree-Cx 30 minutes, and the paint film plate was obtained.

[0037] (Manufacture of a metallic base coating) Said metallic base coating consists of the next combination. The acrylic resin (Hitachi Chemical Co., Ltd. make, HITAROIDO2586E, 50-% of the weight article) 140 weight section, the melamine resin (Hitachi Chemical Co., Ltd. make, 221 or 60 % of the weight article of MERAN) 50 weight section, the aluminum paste (product [made from Oriental Aluminum], ARUPESUTO7640N, 65-% of the weight article) 15 weight section, the thinner (solution mixed by weight ratio of ethyl-acetate / toluene / Solvesso 100=40/30/30) 180 weight section.

[0038]

[Table 1]

項目		製造例					
		1	2	3	4	5	6
樹脂組成物		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6
(A) 成分	スチレン	23.75	23.5	23	20	30	30
	アクリル酸ブチル	30.4	26.8	20.4	28.1	16	12
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	—	—	—	—	15.5	14.5
	メタクリル酸シクロヘキシル	18	18	17.2	—	—	—
	メタクリル酸ラウリル	—	—	—	—	—	—
	メタクリル酸2-ヒドロキシethyl	21.85	20.7	18.4	40.9	7	12
	ブラクセルFM-3 ¹⁾	—	—	—	—	20	20
	メタクリル酸	1	1	1	1	1.5	1.5
(B) 成分	ポリエステルポリオール ²⁾	5	10	20	10	10	10
Tg (℃、計算値)		17	18	18	6	4.5	10
ヒドロキシル基価 (固形分計算値)		106	112.7	126.3	200	77.5	99
酸価 (固形分計算値)		6.5	6.5	6.5	6.5	9.75	9.75

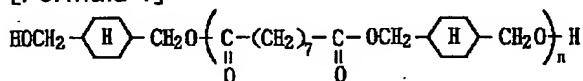
項目		製造例					
		7	8	9	10	11	12
樹脂組成物		R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12
(A) 成分	スチレン	20	21	25	25	25	30
	アクリル酸ブチル	19	30	20	32	31	—
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	—	16.5	30	—	—	31
	メタクリル酸シクロヘキシル	—	—	10	19	19	22
	メタクリル酸ラウリル	16	17	—	—	—	—
	メタクリル酸2-ヒドロキシethyl	12	4	4	23	23	—
	ブラクセルFM-3 ¹⁾	20	—	—	—	—	—
	メタクリル酸	3	1.5	1	1	—	2
(B) 成分	ポリエステルポリオール ²⁾	10	10	10	—	2	15
Tg (℃、計算値)		—13	—19	10	19.7	18.9	32
ヒドロキシル基価 (固形分計算値)		99	40.7	40.7	99	103.8	35.2
酸価 (固形分計算値)		19.5	6.5	6.5	6.5	0	13

単位：重量%

1) The Daicel Chemical Industries, Ltd. make, lactone denaturation and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 2KING The product made from INDUSTRIES, trade name FLEXOREZ Saturation aliphatic series polyester polyol of the shape of a straight chain which has 188, number average molecular weight 190 [about], and alicyclic structure, and does not include branching structure and ring structure (the following structure)

[0039]

[Formula 1]



(n is one or more integers)

[0040]

[Table 2]

項目		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂組成物	R-1	70	—	—	—	—	—	—	—	—
	R-2	—	70	—	—	—	—	—	—	—
	R-3	—	—	70	—	—	—	—	—	—
	R-4	—	—	—	70	—	—	—	—	—
	R-5	—	—	—	—	70	—	—	—	—
	R-6	—	—	—	—	—	70	—	—	—
	R-7	—	—	—	—	—	—	70	—	—
	R-8	—	—	—	—	—	—	—	70	—
	R-9	—	—	—	—	—	—	—	—	70
メラン 220 ³⁾		15	15	20	15	15	15	15	20	20
コロネート 2513 ⁴⁾		—	—	—	15	15	—	—	—	10
VESTANT B-1358A ⁵⁾		15	15	10	—	—	15	15	10	—

項目		比較例 1	比較例 2	比較例 3
樹脂組成物	R-10	70	—	—
	R-11	—	70	—
	R-12	—	—	70
メラン 220 ³⁾		15	15	20
コロネート 2513 ⁴⁾		—	15	—
VESTANT B-1358A ⁵⁾		15	—	10

固形分配合比、
単位：重量部

- 3) MERAN 220 (n-butyl ether-ized melamine, the Hitachi Chemical Co., Ltd. make, 70-% of the weight article)
 4) coronate 2513 (the product made from Japanese Polyurethane Industry — un— yellowing — a mold block isocyanate compound, the isocyanurate object of hexamethylene di-isocyanate, and the 80 % of the weight article of heating residues)
 5) VESTANT B-1358A (made in Huels Japan — un— yellowing — the isocyanurate object of mold block isocyanate and isophorone diisocyanate, and the 63 % of the weight article of heating residues)

[0041]

[Table 3]

項目		実施例									比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
外観	120℃焼付	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	140℃焼付	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度	120℃焼付	96.1	96.0	97.2	97.0	98.3	97.9	95.4	95.0	97.0	96.5	96.8	97.8
	140℃焼付	95.4	96.0	97.3	97.4	98.0	98.0	95.8	95.2	96.8	96.3	96.7	98.0
初期密着性	120℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	140℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	120℃焼付	F	F	F	F	F	F	HB	HB	F	HB	B	B
	140℃焼付	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	HB	HB
耐水性	120℃焼付	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	140℃焼付	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
耐水性密着性	120℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0
	140℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	20
耐擦傷性	120℃焼付	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
	140℃焼付	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
耐酸性	120℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×
	140℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
耐汚染性	120℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
	140℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
耐候性	120℃焼付	98.1	98.0	98.0	97.6	97.9	98.0	97.0	98.5	97.9	97.6	90.1	82.1
	140℃焼付	98.2	97.9	98.1	97.8	97.8	98.1	97.5	98.3	97.9	97.8	93.3	88.4

[Evaluation] About the obtained paint film plate, according to the following approach, weatherability was investigated in a result appearance, initial adhesion, a pencil degree of hardness, a water resisting property, acid resistance, resistance to contamination, and an abrasion-proof nature list, and the evaluation result was shown in Table 3.

(Result appearance)

Appearance: The existence of the trouble (gloss dotage, shrinkage, a crack, separation, NIGORI) of a surface state was investigated visually.

[0042] Gloss: 60-degree-C mirror reflectivity (%) was measured, and it asked for glossiness.

(Initial adhesion) JIS The grid test method of K-5400 was followed. The line of ten every direction each was

drawn at intervals of 1mm with the knife on the paint film, the cellophane tape was pasted up for the grid of 100 pieces production and on it, the tape was removed, the number of the grids which remain on a paint film was measured, and the following criteria estimated.

100: adhesion — fitness 51-99: — less than [50]: which is a little inferior in adhesion — the degree of hardness of the pencil at the time of a paint film beginning to get damaged estimated using Mitsubishi YUNI (Mitsubishi Pencil Co., Ltd. product) which is remarkably inferior in adhesion (pencil degree of hardness). (Water resisting property) after making a paint film plate immersed in 40-degree C warm water for 240 hours, the appearance of a paint film was viewed, and it came out, and evaluated. Moreover, adhesion was evaluated according to the evaluation approach of said initial adhesion. Appearance evaluation (viewing)

O :-trouble-less **: they are those with x:blister with a blister (adhesion) slightly.

100: adhesion — fitness 51-99: — less than [50]: which is a little inferior in adhesion — adhesion scours with water the cleanser which is remarkably inferior (abrasion-proof nature), and puts it on the painted surface. And 10 round-trip friction of the 500g load was applied and carried out, and a it top was evaluated based on the following criteria.

O 0.5 cc of 10% sulfuric-acid water which produces gloss **** remarkably as compared with the initial gloss of x:which produces gloss **** as compared with the initial gloss of **:which completely produces gloss **** slightly as compared with the initial gloss of change-less O:as compared with initial gloss (acid resistance) is dropped at the painted surface, and heat a paint film plate at 80 degrees C. : — It was left for 30 minutes, and after making it cool naturally, rinsing was performed and the paint film front face was evaluated based on the following criteria.

O : — completely — trace-less O: — rinse a paint film plate front face lightly by sponge after exposing x:paint film dissolution (resistance to contamination) paint film plate with **:trace with a trace to the outdoors for one year slightly. The following criteria estimated the dirt degree of the paint film plate after this exposure, and the paint film plate before exposure.

O x as which silverfish is regarded by the paint film plate before :exposure, the paint film plate before O:exposure without a difference, and **:paint film that has a difference slightly : the gloss retention on the front face of a paint film of 2000 hours after (%) showed the result using silverfish and the sunshine weatherometer (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, WEL-SUN-HCH mold) with which discoloration is seen (weatherability) remarkably.

[0043]

[Effect of the Invention] The coating resin constituent concerning this invention contains the saturation aliphatic series polyester of the shape of a straight chain which has hydroxyl at the copolymer which has hydroxyl and a carboxyl group, and the end, and since it is carrying out the amount combination ***** of specification of amino resin and the block isocyanate as a curing agent further, it can form the paint film excellent in acid resistance, resistance to contamination, abrasion-proof nature, weatherability, and a result appearance.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80662

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 D 175/04		C 0 9 D 175/04
// C 0 8 G 18/42		C 0 8 G 18/42 Z
18/54		18/54
18/62		18/62
18/80		18/80
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-241234

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月5日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 会津 和郎

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番巻 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54) 【発明の名称】 塗料用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐酸性、耐擦傷性に優れ、かつ仕上がり外観、耐汚染性及び耐候性に優れた塗膜を形成することができる塗料用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ヒドロキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体及びカルボキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体を含む不飽和二重結合を有する重合性単量体混合物を重合して得られる重合体、

(B) 末端にヒドロキシル基を有する直鎖状の飽和脂肪族ポリエステルポリオール、(C) アミノ樹脂及び

(D) ブロックイソシアネートを含有してなる塗料用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ヒドロキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体及びカルボキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体を含む不飽和二重結合を有する重合性単量体混合物を重合して得られる重合体、

(B) 末端にヒドロキシル基を有する直鎖状の飽和脂肪族ポリエステルポリオール、(C) アミノ樹脂及び

(D) ブロックイソシアネートを含有してなる塗料用樹脂組成物。

【請求項 2】 (B) 成分の末端にヒドロキシル基を有する直鎖状の飽和脂肪族ポリエステルポリオールが、脂環構造を有し、分岐構造及び芳香環構造を含まないものである請求項 1 記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 3】 (A) 成分と (B) 成分からなる樹脂混合物がヒドロキシル基価が 40~200、酸価が 3~40、重量平均分子量が 4,000~100,000 及びガラス転移温度が -20~60℃の樹脂混合物である請求項 1 又は 2 記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 4】 (A) 成分と (B) 成分の混合比が、重量比 (A) / (B) で 95/5~80/20 である請求項 1、2 又は 3 記載の塗料用樹脂組成物。

【請求項 5】 (C) 成分を 5~30 重量%及び (D) 成分を 5~30 重量%含有する請求項 1、2、3 又は 4 記載の塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塗料用樹脂組成物に関する。本発明は、特に自動車等において仕上がり外観、耐酸性、耐擦傷性、耐汚染性及び耐候性等の性能に優れた塗膜を成形するためのクリヤーコート用塗料に好適な塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大気汚染が進み、森林が枯れる等の酸性雨による被害が深刻な社会問題となっているが、自動車等に塗装されている塗膜においても酸性雨によって塗膜がエッチングされたり、シミ、変色等が発生するという問題がある。また、自動車等に塗装されている塗膜は、走行中の砂やホコリ等との衝突、洗浄ブラシ等による摩擦等によって擦り傷が付きやすく、外観低下の原因の一つになっており、塗膜の耐擦傷性の向上の要求が非常に強い。

【0003】このような問題の問題点を改良するためにいくつかの方法が提案されている（例えば、特開昭 62-32155 号公報、特開平 2-242867 号公報、特開平 3-172368 号公報、特開平 7-207223 号公報参照）。しかしながら、これらの技術では、耐酸性、耐擦傷性で若干の改良は見られるものの、塗料用樹脂組成物に用いられるビニル系共重合体の骨格に何ら工夫がされていないため仕上がり外観、耐汚染性が不十分であるという問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点を解消し、耐酸性、耐擦傷性に優れ、かつ仕上がり外観、耐汚染性及び耐候性に優れた塗膜を形成することができる塗料用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は

(A) ヒドロキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体及びカルボキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体を含む不飽和二重結合を有する重合性単量体混合物を重合して得られる重合体、(B) 末端にヒドロキシル基を有する直鎖状の飽和脂肪族ポリエステルポリオール、(C) アミノ樹脂及び (D) ブロックイソシアネートを含有してなる塗料用樹脂組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明における (A) 成分に使用されるヒドロキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体としては、例えば、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、それらのラクトン変性物等が挙げられる。アクリル酸ヒドロキシアルキルとしては、例えばアルキル基の炭素数が 1~6 のアクリル酸 2-ヒドロキシエチル、アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。メタクリル酸ヒドロキシアルキルとしては、例えばアルキル基の炭素数が 1~6 のメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2-ヒドロキシプロピル等が挙げられる。また、前記アクリル酸ヒドロキシアルキル及びメタクリル酸ヒドロキシアルキルのラクトン変性物の具体例としては、ラクトン変性アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、ラクトン変性メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。これらのヒドロキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体の中で、耐候性の点からメタクリル酸 2-ヒドロキシエチルが好ましい。前記成分は、単独で又は 2 種類以上組み合わせ使用される。ヒドロキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体の不飽和二重結合を含む重合性単量体混合物中の配合割合は 1~45 重量%であることが好ましい。

【0007】本発明における (A) 成分に使用されるカルボキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。カルボキシル基は酸無水物基として存在していてもよく、例えば、無水マレイン酸等も使用可能である。前記成分は、単独で又は 2 種類以上組み合わせ使用される。カルボキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体の不飽和二重結合を含む重合性単量体混合物中の配合割合は 0.5~5 重量%であることが好ましい。

【0008】(A) 成分の不飽和二重結合を有する重合性単量体配合物には、必須成分としてのヒドロキシル基

と不飽和二重結合を有する重合性単量体及びカルボキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体の他に、これら以外の不飽和二重結合を有する重合性単量体を含むことができる。ヒドロキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体及びカルボキシル基と不飽和二重結合を有する重合性単量体以外の不飽和二重結合を有する重合性単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等のアルキル基の炭素数が1~20のアクリル酸アルキルエステル；アクリル酸シクロヘキシル等のシクロアルキル基の炭素数が3~20のアクリル酸シクロアルキルエステル；アクリル酸トリシクロデシル、アクリル酸トリシクロデシロキシエチル、アクリル酸トリシクロデシロキシプロピル等のトリシクロアルキル基の炭素数が5~20のアクリル酸トリシクロアルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等のアルキル基の炭素数が1~20のメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸シクロヘキシル等のシクロアルキル基の炭素数が3~20のメタクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸トリシクロデシロキシエチル、メタクリル酸トリシクロデシロキシプロピル等のトリシクロアルキル基の炭素数が5~20のメタクリル酸トリシクロアルキルエステル；アクリル酸アミノメチル、アクリル酸N-メチルアミノメチル、アミノ酸N、N-ジメチルアミノエチル等のアルキル基の炭素数が1~20のアクリル酸アミノアルキルエステル；メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸N-メチルアミノメチル、メタクリル酸N、N-ジメチルアミノエチル等のアルキル基の炭素数が1~20のメタクリル酸アミノアルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、t-ブチルスチレン等のスチレン系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、酢酸イソプロペニル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリルアミド、アクリルアミド等のビニル誘導体；マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フタル酸ジメチルエステル、フタル酸ジエチルエステル等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル等が挙げられる。

【0009】前記重合性単量体の中では、塗膜の仕上がり外観、耐候性等の塗膜特性に優れる点から、アクリル酸アルキルエステル、アクリル酸シクロアルキルエステル、アクリル酸トリシクロアルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸シクロアルキルエステル、メタクリル酸トリシクロアルキルエステルから選ばれる少なくとも1種以上の重合性単量体を使用することが好ましい。

【0010】これらの重合性単量体の使用量は不飽和二重結合を含む重合性単量体配合物中50~95重量%とすることが好ましい。

【0011】(B)成分の末端にヒドロキシル基を有する直鎖状の飽和脂肪族ポリエステルポリオールとしては、例えば、脂肪族又は脂環式が多塩基酸成分を脂肪族又は脂環式が多価アルコール成分の縮合反応から得られるポリエステルポリオール等が挙げられる。前記多塩基酸成分としては、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸及びそれらの無水物等が挙げられる。また、前記多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

【0012】脂肪族又は脂環式が多塩基酸成分と脂肪族又は脂環式が多価アルコール成分を縮合反応させる際の両者の配合割合は、得られるポリエステルポリオールが末端にヒドロキシル基を有する限り、特に制限されるものではない。

【0013】前記の末端にヒドロキシル基を有するポリエステルポリオールの中では、得られる塗膜の耐酸性、耐擦傷性及び耐汚染性に優れる点から脂環構造を含む脂肪族ポリエステルポリオールが好ましく、分岐構造及び芳香環構造を有しないものがさらに好ましい。

【0014】また、得られる塗料用樹脂組成物が良好な塗膜特性を与える点から、末端にヒドロキシル基を有するポリエステルポリオールが数平均分子量は100~500とすることが好ましく、150~400とすることがより好ましく、150~350とすることがさらに好ましい。

【0015】(C)成分のアミノ樹脂としては、例えば、アミノ化合物とアルデヒドを付加縮合させて得られる化合物、これらの化合物と低級アルコールを反応させて得られるエーテル化アミノ樹脂等が挙げられる。アミノ化合物としては、例えばベンゾグアナミン、尿素、メラミン等が挙げられる。アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。低級アルコールとしては、例えばメタノール、ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。

【0016】アミノ樹脂の具体例としては、例えば、メラミン樹脂、n-ブチルエーテル化メラミン樹脂、イソブチルエーテル化メラミン樹脂、メチルエーテル化メラミン樹脂等が挙げられる。前記アミノ樹脂の中では、硬化性、耐擦傷性の点からn-ブチルエーテル化メラミン樹脂又はイソブチルエーテル化メラミン樹脂を使用することが好ましい。前記アミノ樹脂は、単独又は2種以上

組み合わせて使用される。

【0017】(D)成分のブロックイソシアネートとしては、ポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物が用いられる。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ナフレンジイソシアネート、ビス

(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート、メレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物ならびにこれらのアダクト体、ビュレット体及びイソシアヌレート体が挙げられる。イソシアネートブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール及びエチルフェノール等のフェノール系ブロック剤、 ϵ -カプロラクタム、 δ -パレロラクタム、 γ -ブチロラクタム及び β -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤、アセト酢酸エチル及びアセチルアセトンなどの活性メチレン系ブロック剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル及び乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤、ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤、ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、 γ -ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤、コハク酸イミド及びマレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤、キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤、イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤、メチレンイミン及びプロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が挙げられる。前記ブロックイソシアネートは、単独又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0018】本発明の塗料用樹脂組成物において、

(A)成分と(B)成分からなる樹脂混合物のヒドロキシル基価は40~200であることが好ましい。ヒドロキシル基が40未満では、反応性が低下し、架橋点が少なくなり、得られる塗膜の耐擦傷、耐溶剤性、耐候性が不十分となる傾向があり、200を超えると得られる塗膜の耐水性が低下する傾向がある。また、(A)成分と

ことが好ましい。酸価が3未満では、反応性が低下し、得られる塗膜の耐溶剤性、硬度が低下しやすくなる傾向があり、40を超えると(D)成分のブロック剤の解離速度が低下し、得られる塗膜の耐酸性、耐擦傷性が不十分となる傾向がある。

【0019】(A)成分と(B)成分からなる樹脂混合物の重量平均分子量は4,000~100,000あることが好ましい。重量平均分子量が4,000未満では得られる塗膜の耐久性が不十分となる傾向があり、100,000を超えると得られる塗料の希釈に必要な有機溶剤量が多くなるため塗料の固形が低くなり、また、得られる塗膜の仕上がり外観が劣る傾向がある。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ法による標準ポリスチレン換算値である。

【0020】(A)成分と(B)成分からなる樹脂混合物のガラス転移温度は-20~60℃であることが好ましい。ガラス転移温度が-20℃未満では得られる塗膜の硬度が不十分となる傾向があり、60℃を超えると得られる塗膜が硬くなり耐擦傷性が不十分となり、また、クラックが発生しやすくなる傾向がある。

【0021】(A)成分と(B)成分の混合比は、重量比で(A)/(B)=95/5~80/20となるように配合されるのが好ましい。この重量比で(B)成分が20重量%を超えると得られる塗膜の硬化が低下する傾向にあり、(B)成分が5重量%未満では、耐酸性、耐汚染性、耐擦傷性及び仕上がり外観が低下する傾向にある。この重量比は、重量比で(A)/(B)=93/7~85/15であるのが、塗膜特性のバランスに優れるのでより好ましい。

【0022】(C)成分の配合量は(A)、(B)、(C)及び(D)成分の総量に対し、5~30重量%であることが好ましい。(C)成分の配合量が5重量%未満では、反応点が少なくなり、得られる塗膜の耐溶剤性が不十分となる傾向があり、(C)成分が30重量%を超えると、得られる塗膜の耐酸性が低下する傾向がある。この配合量は10~25重量%であることが、塗膜特性のバランスに優れるのでより好ましい。

【0023】(D)成分の配合量は(A)、(B)、(C)及び(D)成分の総量に対し、5~30重量%であることが好ましい。(D)成分の配合量が5重量%未満では、反応点が少なくなり、得られる塗膜の耐酸性、耐擦傷性、耐溶剤性が不十分となる傾向があり、(D)成分が30重量%を超えると、得られる塗膜が黄変しやすくなり仕上がり外観が低下する傾向がある。この配合量は10~25重量%であることが、塗膜特性のバランスに優れるのでより好ましい。

【0024】本発明において、前記重合性単量体混合物を重合させる方法としては、通常のラジカル重合方法を利用することができ、特にその方法が制限されるものではない。

【0025】前記ラジカル重合方法において、有機溶剤としては、例えば、芳香族系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、塩素系溶剤等を使用することができる。芳香族系溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等が挙げられ、ケトン系溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、エステル系溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等が挙げられ、塩素系溶剤としては、例えば、四塩化炭素等が挙げられる。

【0026】また、前記ラジカル重合法において、重合開始剤としては、例えば、有機過酸化化合物、アゾビス化合物等を使用することができる。有機過酸化化合物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジブチルパーオキシド等が挙げられ、アゾビス化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等が挙げられる。

【0027】重合に際して、前記各重合性単量体は、予め混合物とした上で反応系に添加してもよいし、別に反応系に添加してもよく、また、この混合物を分割して反応系に添加してもよい。

【0028】本発明の塗料用樹脂組成物は、前記(A)～(D)成分を上記のような配合割合で配合し、通常の塗料の混合手段を用いて常法により混合することにより製造することができる。また、前記(A)～(D)の必須成分以外に、本発明の目的を損わない範囲で必要に応じてアクリル系重合体、ポリエステル系重合体、ウレタン系重合体、非水分散型アクリル系重合体、架橋重合体粒子等の重合体、無機顔料、有機顔料、セルロース等を含有するものであってもよい。無機顔料としては、例えば、チタン白、カーボンブラック等が挙げられ、有機顔料としては、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料等が挙げられ、セルロースとしては、例えば、セルロースブチレートアセテート、ニトロセルロース等が挙げられる。これらの無機顔料、有機顔料、セルロース等を含有させる方法としては、例えば、通常の顔料分散方法を利用することができる。

【0029】また、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて各添加剤、例えば、アルミペースト、可塑剤、分散剤、顔料沈降防止剤、塗面調整剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤、硬化触媒等を含んでいてもよい。

【0030】本発明の塗料用樹脂組成物は有機溶剤で希釈することができる。この有機溶剤としては、芳香族系溶剤、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤などの慣用の塗料用溶剤が挙げられ、本発明の塗料用樹脂組成物を溶解、分散できる溶剤であるれば何ら制約を受けるものではない。

【0031】本発明の塗料用樹脂組成物は、通常の塗装方法に従って塗装に供することができる。塗装に際して

は、例えば、エアスプレー塗装機、エアレススプレー塗装機、静電塗装機、ロールコーター塗装機、浸漬、ハケ等を用いて塗装することができる。

【0032】本発明の塗料用樹脂組成物は、例えばポリウレタン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等のプラスチック基材、鉄、鋼、アルミニウム、亜鉛及びこれらの合金、リン酸鉄処理、リン酸亜鉛処理、クロメート処理等による表面金属基材等の表面にそのまま直接塗装することもできるが、下塗りを施した後に塗装してもよい。

【0033】本発明の塗料用樹脂組成物は、基材に塗布後、80～180℃で10～100分間加熱乾燥してもよい。加熱することで乾燥時間を短縮することができる。加熱乾燥条件は、基材の変形温度等を考慮して適宜選択される。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の記載において、部及び%は、それぞれ重量部及び重量%を示す。

【0035】製造例1～12

冷却器、温度計、滴下ロート、窒素ガス吹き込み管及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに合計が250重量部になるようにキシレンを仕込み、130℃に加熱した。その後、表1に示す成分からなる重合性単量体混合物500部と2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル10重量部を均一に溶解した混合物を調製し、同温度で保温しながら3時間で滴下し、その後同温度で1時間保温した。さらに、キシレン25重量部に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5重量部を均一に溶解した混合物を溶解し、同温度で保温しながら前記四つ口フラスコに30分かけて滴下し、その後同温度で2時間保温した。そして、前記四つ口フラスコを放置して室温まで冷却し、反応物の加熱残分が60重量%になるようにキシレンを添加し、樹脂組成物(R-1)～(R-12)を得た。

【0036】実施例1～9及び比較例1～3

前記製造例1～12で得られた樹脂組成物(R-1)～(R-12)を用い、表3、表4に示される配合割合で他の成分を配合し、常法に従って各成分を混合、分散させ、クリアー塗料を得た。シンナー(キシレン/ソルベックス100=30/70の重量比で混合した溶液)で、フォードカップ#4で16～20秒/20℃になるように希釈してクリアー塗料とし、リン酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mm鋼板にメタリックベース塗料を乾燥塗膜の膜厚が1.5～20μmとなるようにスプレー塗装した後、ウェットオンウェットで実施例1～9及び比較例1～3のクリアー塗料を乾燥塗膜の膜厚が30～35μmとなるようにそれぞれスプレー塗装し、次いで、セッティング後、120℃×30分及び140℃×30分の2種類の加熱条件で焼付乾燥させ、塗膜板を得た。

【0037】(メタリックベース塗料の製造)前記メタ

リックベース塗料は次の配合からなるものである。アクリル樹脂（日立化成工業（株）製、ヒタロイド2586E、50重量%品）140重量部、メラミン樹脂（日立化成工業（株）製、メラニ221、60重量%品）50重量部、アルミペースト（東洋アルミ（株）製、アルペ*

*ースト7640N、65重量%品）15重量部、シンナー（酢酸エチル／トルエン／ソルベッソ100＝40／30／30の重量比で混合した溶液）180重量部。

【0038】

【表1】

項目		製造例					
		1	2	3	4	5	6
樹脂組成物		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6
(A)成分	スチレン	23.75	23.5	23	20	30	30
	アクリル酸ブチル	30.4	26.8	20.4	28.1	16	12
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	—	—	—	—	15.5	14.5
	メタクリル酸シクロヘキシル	18	18	17.2	—	—	—
	メタクリル酸ラウリル	—	—	—	—	—	—
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	21.85	20.7	18.4	40.9	7	12
	ブタクセルFM-3 ⁰	—	—	—	—	20	20
	メタクリル酸	1	1	1	1	1.5	1.5
(B)成分	ポリエステルポリオール ⁰	5	10	20	10	10	10
Tg (°C、計算値)		17	18	18	6	4.5	10
ヒドロキシル基価（固形分計算値）		106	112.7	126.3	200	77.5	99
酸価（固形分計算値）		6.5	6.5	6.5	6.5	9.75	9.75

項目		製造例					
		7	8	9	10	11	12
樹脂組成物		R-7	R-8	R-9	R-10	R-11	R-12
(A)成分	スチレン	20	21	25	25	25	30
	アクリル酸ブチル	19	30	20	32	31	—
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	—	16.5	30	—	—	31
	メタクリル酸シクロヘキシル	—	—	10	19	19	22
	メタクリル酸ラウリル	16	17	—	—	—	—
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	12	4	4	23	23	—
	ブタクセルFM-3 ⁰	20	—	—	—	—	—
	メタクリル酸	3	1.5	1	1	—	2
(B)成分	ポリエステルポリオール ⁰	10	10	10	—	2	15
Tg (°C、計算値)		—13	—19	10	19.7	18.9	32
ヒドロキシル基価（固形分計算値）		99	40.7	40.7	99	103.8	35.2
酸価（固形分計算値）		19.5	6.5	6.5	6.5	0	13

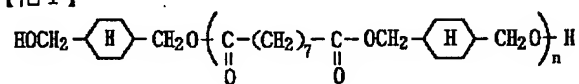
単位：重量%

1) ダイセル化学工業（株）製、ラクトン変性・メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

2) KING INDUSTRIES製、商品名 FLEXOREZ 188、数平均分子量約190、脂環式構造を有し、分岐構造及び芳香環構造を含まない直鎖状の飽和脂肪族ポリエステルポリオール（下記構造）

【0039】

【化1】



(nは1以上の整数)

【0040】

【表2】

項目	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂組成物	R-1	70	—	—	—	—	—	—	—
	R-2	—	70	—	—	—	—	—	—
	R-3	—	—	70	—	—	—	—	—
	R-4	—	—	—	70	—	—	—	—
	R-5	—	—	—	—	70	—	—	—
	R-6	—	—	—	—	—	70	—	—
	R-7	—	—	—	—	—	—	70	—
	R-8	—	—	—	—	—	—	—	70
	R-9	—	—	—	—	—	—	—	70
メラニ 220 ^{a)}		15	15	20	15	15	15	15	20
コロネート 2513 ^{a)}		—	—	—	15	15	—	—	10
VESTANT B-1358A ^{b)}		15	15	10	—	—	15	15	10

項目	比較例1	比較例2	比較例3	固形分配合比、 単位：重量部
樹脂組成物				
R-10	70	—	—	
R-11	—	70	—	
R-12	—	—	70	
メラニ 220 ^{a)}	15	15	20	
コロネート 2513 ^{a)}	—	15	—	
VESTANT B-1358A ^{b)}	15	—	10	

3) メラニ 220 (n-ブチルエーテル化メラミン、日立化成工業(株)製、70重量%品)

4) コロネート 2513 (日本ポリウレタン工業(株)製、非黄変型ブロックイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、加熱残分80重量%品)

20* 5) VESTANT B-1358A (ヒュルスジャパン(株)製、非黄変型ブロックイソシアネート、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、加熱残分63重量%品)

【0041】

* 【表3】

項目	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
外観	120℃焼付	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	140℃焼付	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
光沢度	120℃焼付	96.1	96.0	97.2	97.0	98.3	97.9	95.4	95.0	97.0	96.5	96.8
	140℃焼付	95.4	96.0	97.3	97.4	98.0	98.0	95.8	95.2	96.8	96.3	96.7
初期密着性	120℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	140℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
鉛筆硬度	120℃焼付	F	F	F	F	F	F	HB	HB	F	HB	B
	140℃焼付	H	H	H	H	H	H	H	H	H	HB	HB
耐水性	120℃焼付	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	140℃焼付	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
耐水性密着性	120℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0
	140℃焼付	100	100	100	100	100	100	100	100	100	50	20
耐擦傷性	120℃焼付	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
	140℃焼付	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△
耐酸性	120℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×
	140℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
耐汚染性	120℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
	140℃焼付	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	△
耐候性	120℃焼付	98.1	98.0	98.0	97.6	97.9	98.0	97.0	98.5	97.9	97.6	90.1
	140℃焼付	98.2	97.9	98.1	97.8	97.8	98.1	97.5	98.3	97.9	97.8	88.4

〔評価〕得られた塗膜板について、下記方法に従い、仕上がり外観、初期密着性、鉛筆硬度、耐水性、耐酸性、耐汚染性、耐擦傷性並びに耐候性を調べ、評価結果を表3に示した。

(仕上がり外観)

外観：表面状態の異状（ツヤボケ、チヂミ、ワレ、ハガレ、ニゴリ）の有無を目視で調べた。

【0042】光沢：60℃鏡面反射率(%)を測定し、

光沢度を求めた。

(初期密着性) JIS K-5400のゴバン目試験方法に従った。塗膜上にナイフで1mm間隔で縦横各10本の線を引き、100個のゴバン目を作製、その上にセロファンテープを接着させ、テープを剥がし、塗膜上に残存するゴバン目の数を測定し、下記基準で評価した。

100：密着性が良好

51～99：密着性がやや劣る

50以下：密着性が著しく劣る

(鉛筆硬度) 三菱ユニ (三菱鉛筆 (株) 製品) を用いて、塗膜が傷付き始める時点の鉛筆の硬度で評価した。

(耐水性) 塗膜板を40℃の温水に240時間浸漬させた後、塗膜の外観を目視して評価した。また、前記初期密着性の評価方法に従って密着性を評価した。外観評価 (目視)

○：異状なし

△：僅かにプリスタ有り

×：プリスタ有り

(密着性)

100：密着性が良好

51～99：密着性がやや劣る

50以下：密着性が著しく劣る

(耐擦傷性) クレンザーを水で練り、塗面に置く。そしてその上を500gの荷重をかけ、10往復摩擦し、次の基準に基づき評価した。

◎：初期光沢と比較して全く変化なし

○：初期光沢と比較してわずかにツヤびけを生じる

△：初期光沢と比較してツヤびけを生じる

×：初期光沢と比較して著しくツヤびけを生じる

(耐酸性) 10%硫酸水0.5ccを塗面に滴下し、塗膜板を80℃に加熱し、30分放置して自然冷却させた後、水洗を行い塗膜表面を次の基準に基づき評価した。

◎：全く痕跡なし

○：わずかに痕跡有り

△：痕跡有り

×：塗膜溶解

(耐汚染性) 塗膜板を屋外に1年間曝露した後、塗膜板表面をスポンジで軽く水洗する。この曝露後の塗膜板と曝露前の塗膜板の汚れ度合いを次の基準で評価した。

◎：曝露前の塗膜板と差がない

○：曝露前の塗膜板とわずかに差がある

10 △：塗膜にシミが見られる

×：著しくシミ、変色が見られる

(耐候性) サンシャインウェザオメーター (スガ試験機 (株) 製、WEL-SUN-HCH型) を用い、結果を2000時間後の塗膜表面の光沢保持率 (%) で示した。

【0043】

20 【発明の効果】本発明に係る塗料樹脂組成物は、ヒドロキシル基及びカルボキシル基を有する共重合体及び末端にヒドロキシル基を有する直鎖状の飽和脂肪族ポリエステルを含有し、さらに硬化剤としてアミノ樹脂及びブロックイソシアネートを特定量組み合わせて使用しているので耐酸性、耐汚染性、耐擦傷性、耐候性及び仕上がり外観に優れた塗膜を形成することができる。